

PAT-NO:

JP409283517A

DOCUMENT-IDENTIFIER:

JP 09283517 A

TITLE:

FORMATION OF SILICON OXIDE FILM

PUBN-DATE:

October 31, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KAMIMURA, KENICHI

MORI, YOSHIHIRO

OTSUKA, SUSUMU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

NIPPON STEEL CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO:

JP08085341

APPL-DATE:

April 8, 1996

INT-CL (IPC): H01L021/316

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a gate oxide film having good electrical characteristics by a method wherein a silicon oxide film is previously formed on a silicon substrate in an oxidizing aqueous solution and thereafter, a silicon oxide film is further formed on the silicon substrate by a thermal oxidation.

SOLUTION: In a method of forming this oxide film, a silicon substrate removed a natural oxide film, a contaminant and the like from thereon by a normal cleaning method is dipped in an oxidizing solution, such as the mixed solution of ammonia and water hydrogen peroxide, the mixed solution of a hydrochloric acid and water hydrogen peroxide, a hydrogen peroxide aqueous solution, a nitric acid solution and an ozone solution, to form previously a very thin silicon oxide film on the silicon substrate and thereafter, a thermal oxidation is performed to form a silicon oxide film on the silicon substrate. In the case where the substrate is heated up in high-purity nitrogen gas or inert gas at the time of a dry oxidation, recesses and projections, which are generated in and on the surface of the silicon oxide film, are inhibited. Thereby, with the gate breakdown strength of an MOS device enhanced, an increase in the mass production of the MOS device can be executed in small equipment investments.

COPYRIGHT: (C)1997, JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-283517

(43)公開日 平成9年(1997)10月31日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/316			H 0 1 L 21/316	S U

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平8-85341

(22)出願日 平成8年(1996)4月8日

(71)出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72)発明者 上村 賢一

神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日

本製鐵株式会社技術開発本部内

(72)発明者 森 良弘

神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日

本製鐵株式会社技術開発本部内

(72)発明者 大塚 進

神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日

本製鐵株式会社技術開発本部内

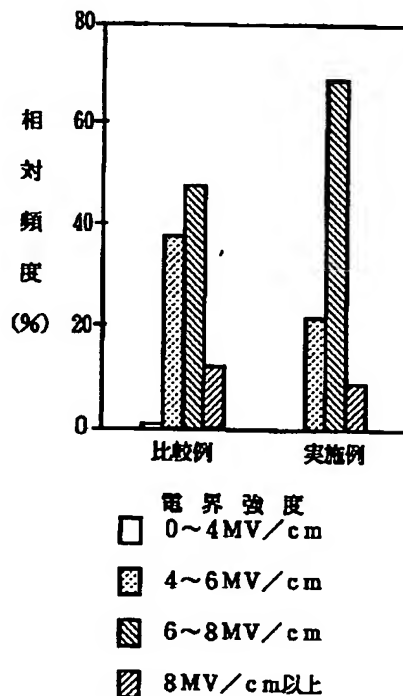
(74)代理人 弁理士 八田 幹雄 (外1名)

(54)【発明の名称】 シリコン酸化膜の形成方法

(57)【要約】

【課題】 特殊な装置を用いることなく、電気的特性の良好なゲート酸化膜を形成することができるシリコン酸化膜の形成方法を提供する。

【解決手段】 酸化性水溶液中において予めシリコン基板にシリコン酸化膜を形成後、該シリコン基板にさらに熱酸化によるシリコン酸化膜を形成することを特徴とするシリコン酸化膜の形成方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化性水溶液中において予めシリコン基板にシリコン酸化膜を形成後、該シリコン基板にさらに熱酸化によりシリコン酸化膜を形成することを特徴とするシリコン酸化膜の形成方法。

【請求項2】 前記酸化性水溶液が、アンモニアと過酸化水素水との混合溶液、塩酸と過酸化水素水との混合溶液、過酸化水素水溶液、硝酸溶液およびオゾン溶液よりなる群から選択された少なくとも1つの溶液であることを特徴とする請求項1記載のシリコン酸化膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、シリコン基板上に形成するシリコン酸化膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、半導体装置製造分野における技術進歩はめざましく、MOSデバイスの高集積化に伴いそのデザインルールは、0.5 μ mより小さく0.35 μ mルールのもの、さらには0.1 μ mを下回るものさえ出現するに至っている。そして、このような超微細化されたMOSデバイスにおけるゲート酸化膜についても、その厚さが非常に薄いものが用いられるようになっており、今や膜厚nmオーダーのものさえ実用化されている。

【0003】このような極薄いゲート酸化膜を通常の熱酸化法によって形成した場合には、様々な問題がある。その一つに、月刊セミコンダクターワールド増刊号、'94最新半導体プロセス技術（平成5年11月25日発行）、「256MDRAM対応の酸化・拡散・LP-CVD装置」（特に第94～95頁）において報告された、熱酸化を行うために、シリコン表面が露出した状態で高純度の窒素ガスや不活性ガス中で昇温した場合にシリコン表面の凹凸が増加し電気的特性の劣化を引き起こすことが報告されている。そしてこれは熱酸化前にUV-O₃照射によって予めシリコン基板表面に酸化膜を形成した後、熱酸化を行うことで解決できることが記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記のような熱酸化時の高純度の窒素ガスや不活性ガス中で昇温は、ドライ酸化と称される工程に欠かすことのできないものである。したがって、このドライ酸化工程による電気的特性の劣化を改善するためには上記文献の如く、熱酸化前にシリコン酸化膜を予め形成しておくことがよいものではあるが、従来のUV-O₃照射（紫外線をオゾン雰囲気中に載置した基板に照射しながら酸化膜を形成する光励起酸化法の一つである）といった特殊な工程では、大量のMOSデバイスの製造にすぐに利用することができるのではなく、また、UV（紫外線）やオゾンは人体に有害なものであるため、これらに対する安全策を十分に施す

必要からその装置に係る設備投資費用も大きくなり、経済的ではないといった問題がある。

【0005】そこで、本発明の目的は、特殊な装置を用いることなく、電気的特性の良好なゲート酸化膜を形成することができるシリコン酸化膜の形成方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための請求項1記載の本発明は、酸化性水溶液中において予めシリコン基板にシリコン酸化膜を形成後、該シリコン基板にさらに熱酸化によりシリコン酸化膜を形成することを特徴とするシリコン酸化膜の形成方法である。

【0007】また、請求項2記載の本発明は、前記請求項1記載のシリコン酸化膜の形成方法において、前記酸化性水溶液が、アンモニアと過酸化水素水との混合溶液、塩酸と過酸化水素水との混合溶液、過酸化水素水溶液、硝酸溶液およびオゾン溶液よりなる群から選択された少なくとも1つの溶液であることを特徴とする。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0009】本発明は、例えばアンモニアと過酸化水素水との混合溶液、塩酸と過酸化水素水との混合溶液、過酸化水素水溶液、硝酸溶液およびオゾン溶液など酸化性のある溶液中に、通常の洗浄方法によって自然酸化膜や汚染物などを除去したシリコン基板を浸漬して、予め極薄いシリコン酸化膜を形成した後、熱酸化を行うことにより、ドライ酸化時、高純度の窒素ガスや不活性ガス中で昇温した場合にシリコン表面に発生する凹凸を抑制しゲート耐圧の向上を図ったものである。

【0010】水溶液中において形成された酸化膜は、従来のUV-O₃による酸化に比較して、十分緻密な酸化膜であり、かつ、シリコン基板上に均一に形成されるため、その後の熱酸化工程において酸化膜の凹凸などを抑制するものである。

【0011】また、水溶液中の酸化膜形成は、加圧や減圧など特殊な条件設定をしなくても、シリコン基板表面に極薄く、通常8～11nm程度形成されるため、膜厚の制御が容易である。したがって、本発明は、特殊な装置を用いる必要がなく、例えば通常のMOSデバイス製造に用いられ洗浄槽を適宜改修するなど僅かな設備投資で実用化することができるものである。

【0012】

【実施例】以下、本発明を適用してMOSデバイス（MOSキャパシタ）を作成し、その耐圧を評価した結果について説明する。

【0013】実施例

まず、P型10～12 Ω ・cmのシリコン基板を希フッ酸（1wt%）洗浄液により洗浄する。そして、29%アンモニア：31%過酸化水素水：超純水＝0.2：

1:10の割合による酸化性水溶液（液温度80℃）中に、洗浄後のシリコン基板を10分浸漬し、水溶液中にて、厚さ10Åのシリコン酸化膜を形成した。その後、熱酸化炉において高純度窒素ガスまたは不活性ガス中で、1000℃まで昇温し、ドライ酸素雰囲気にて18分熱酸化を行い、厚さ250Åの熱酸化膜を形成した。

【0014】その後MOSキャパシタを作成するために通常のポリシリコン電極およびパッドを下記のように形成した。LPCVD法により5000Åのポリシリコンのデポジション、900℃ドライ酸化により270Åのポリシリコン酸化膜の形成、リン（ $^{31}\text{P}^+$ ）のイオン注入（加速電圧80keV、ドーズ量 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ （ $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ で5回）、900℃、30分、窒素雰囲気中でのアニール、ポリシリコン酸化膜の除去、ポリシリコンと接続されたAl配線およびパッドの作成（キャパシタ形状のパターニング）、400℃、15分、 N_2 （20L/分）+ H_2 （0.8L/分）によるアニール、裏面酸化膜の除去（表面をレジストで保護しドライエッチングによって除去）

裏面電極（Au）の作成。これにより形成したキャパシタ面積は、20mm²である。

【0015】比較例

前記実施例同様に、P型10~12Ω・cmのシリコン基板を希フッ酸（1wt%）洗浄液により洗浄し、その後実施例とは異なり、直接熱酸化炉において高純度窒素ガスまたは不活性ガス中で、1000℃まで昇温し、ドライ酸素雰囲気にて18分熱酸化を行い、250Åの熱酸化膜を形成した。その後実施例同様にポリシリコン電極および裏面電極を形成してMOSキャパシタを作成した。

【0016】評価結果

上記のようにして作成した実施例と比較例の耐圧の評価結果を図1に示す。なお、耐圧評価は、前記電極に1μA/cm²の電流が流れた時点の電界、すなわちゲート酸化膜に印加されていた電界を測定したものであり、また測定サンプル数はいずれの例も264個/1ウェーハである。

【0017】図1は、酸化膜耐圧の破壊電界を相対頻度として現したものであり、図に示すように、250Åの酸化膜を形成した実施例と比較例とを比べた場合、実施

例の方が比較例より高電界側での破壊頻度が多くなっていること、すなわち耐圧が向上していることが分かる。これをCモード（電界強度6MV/cm²以上）と称する酸化膜の真正耐圧の合格率で表すと、実施例では約62%、比較例では約40%であり、Cモード合格率も向上しているものである。

【0018】以上の実施例は酸化性水溶液として、29%アンモニア：31%過酸化水素水：超純水の混合溶液を用いたものであるが、この他に、36%塩酸：31%過酸化水素水：超純水=1：1：5、31%過酸化水素水：超純水=1：10、70%硝酸溶液：超純水=1：50、2~20ppmのオゾン水により前述の実施例同様の耐圧評価を行った結果、いずれも前記比較例よりCモードの合格率が向上した。

【0019】これらの結果から本発明は、シリコン酸化膜、特にゲート酸化膜の形成に本発明を適用すれば、その耐圧が向上するものである。

【0020】なお、本発明は、水溶液中でシリコン基板上に酸化膜を形成することができればよくものであって、上記のような酸化性水溶液の組成に限定されるものではなく、本発明の技術的範囲において適宜変更することができるものである。

【0021】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、酸化性水溶液中で予めシリコン酸化膜を形成した後熱酸化を行うこととしたので、熱酸化において高純度窒素や不活性ガス中での昇温時、シリコン基板表面が露出していないため、基板表面に凹凸が生じることなく、均一な酸化膜の形成が可能となり酸化膜耐圧が向上する。したがって、本発明をMOSデバイスの高集積化に伴う極薄いゲート酸化膜に適用すれば、その特性をより良くすることが可能となる。また、本発明は酸化性水溶液を用いて酸化膜を形成するものであるため、従来のようにUV-O₃照射といった特殊な装置を用いる必要がないので、MOSデバイスの量産化を少ない設備投資で行うことができるので、経済的な効果もある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明を適用した実施例と、従来からの比較例との耐圧評価結果を示す図面である。

(4)

特開平9-283517

【図1】

